

DP 1867 WO

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication : 2.081.237
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction.)

(21) N° d'enregistrement national : 70.10156
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

(13) DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt..... 20 mars 1970, à 16 h 10 mn.
- (41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — «Listes» n. 48 du 3-12-1971.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.).. B 32 b 5/00/B 32 b 15/00.
- (71) Déposant : OFFICE NATIONAL D'ÉTUDES ET DE RECHERCHES AEROSPATIALES
O.N.E.R.A., résidant en France.
- Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine.
- (54) Perfectionnements apportés aux procédés pour l'élaboration de matériaux à fibres
incorporées et aux matériaux correspondants.
- (72) Invention de : René Lignon.
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle :

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention - PARIS (15^e)

L'invention est relative aux procédés pour l'élaboration de matériaux à fibres incorporées, cette expression désignant ici des matériaux composites essentiellement constitués par, d'une part, une partie à résistance mécanique élevée formée de fibres à hautes caractéristiques mécaniques suivant leur axe, et, d'autre part, une partie, généralement métallique, remplissant les espaces compris entre ces fibres, cette dernière partie étant qualifiée ci-après de "matrice".

L'invention concerne également les matériaux à fibres incorporées obtenus par des procédés perfectionnés conformément à l'invention.

Et elle vise plus particulièrement, parce que c'est dans ce cas que son application semble devoir présenter le plus d'intérêt, mais non exclusivement, parmi ces procédés et matériaux, ceux pour lesquels la matrice est une matrice métallique de faible densité associée à des fibres à hautes caractéristiques mécaniques, de tels matériaux pouvant trouver de nombreuses applications dans tous les domaines, notamment dans les techniques aérospatiales, exigeant des pièces légères et/ou à qualités mécaniques élevées.

Or, l'élaboration de matériaux à fibres incorporées pose de nombreux problèmes techniques, notamment quant à la comptabilité des constituants (matrice et fibres incorporées) et au mode opératoire mis en oeuvre pour assurer l'incorporation des fibres dans la matrice.

En effet, pour que de tels matériaux soient dotés de caractéristiques satisfaisantes, il est notamment indispensable que, au cours de l'élaboration, les fibres conservent la répartition et l'orientation qui leur ont été conférées et que, au cours de l'utilisation aussi bien que de l'élaboration, les constituants de la matrice, qu'ils soient à l'état solide ou à l'état liquide, ne causent aux dites fibres aucune altération, même superficielle, ni par action mécanique, ni par attaque chimique, ni par dissolution.

Il y a par ailleurs intérêt à ce que le matériau final soit aussi compact que possible, ce qui revient à dire que la matrice occupe au maximum les interstices existant entre les fibres.

Or, le respect de telles exigences est difficile à réaliser et il restreignait considérablement, jusqu'à ce jour, les développements dans ce domaine technique.

A ce sujet, il est intéressant, pour apprécier le progrès technique apporté par l'invention et le niveau inventif de cette

dernière, de se référer à l'opinion émise par John W. WEETON, Chef du Département des matériaux composites à la N.A.S.A., dans un article faisant l'objet des pages 142 à 156 de la revue américaine "Machine Design" du 20 février 1969, article à la page 150 duquel il est signalé que l'utilisation de fibres de carbone graphitisé dans des matériaux métalliques à fibres incorporées serait avantageuse mais que cette utilisation est malheureusement handicapée du fait que le graphite réagit avec la plupart des métaux fondus.

On doit ajouter que, même si l'on pouvait éliminer ou du moins diminuer suffisamment cette réactivité, par exemple par un choix convenable du métal de base de la matrice ou par l'introduction dans la matrice d'éléments d'addition en vue d'abaisser la température de fusion, et donc la température d'élaboration, il n'en demeure pas moins que la plupart des métaux fondus, et en particulier ceux qui se révèlent intéressants comme constituants de la matrice, ne mouillent pas les fibres de carbone graphitisé, car lesdites fibres présentent une très faible énergie de surface. Il est donc pratiquement impossible d'imprégner un faisceau de telles fibres par la seule capillarité.

L'invention a pour but, surtout, de procurer un procédé permettant l'élaboration de métaux à fibres incorporées, et notamment de matériaux de ce genre à matrice en alliage léger et à fibres en carbone graphitisé, ledit procédé ayant comme avantages :

- de ne soumettre les fibres, pendant l'élaboration du matériau, qu'à des sollicitations quasi hydrostatiques,
- de diminuer considérablement les risques de réactions mutuelles entre les fibres et la matrice,
- d'assurer un enrobage des fibres aussi compact et aussi adhérent que si la matrice à l'état liquide avait une excellente mouillabilité, ledit procédé permettant ainsi de ne plus se soucier de ce facteur pour choisir les constituants des phases en présence.

Le procédé selon l'invention, pour l'élaboration d'un matériau devant comporter des fibres à hautes caractéristiques mécaniques, notamment des fibres de carbone graphitisé, incorporées dans une matrice, notamment une matrice métallique et plus particulièrement encore une matrice en alliage léger, est caractérisé par les phases opératoires successives suivantes :

- a) on procède d'abord au gainage de fibres à résistance mé-

canique élevée à l'aide d'un constituant A capable de former sur chaque fibre une couche mince, continue et d'épaisseur assez régulière (variations d'épaisseur maximales de l'ordre de 50%) ;

b) on met ensuite les fibres ainsi gainées de constituant
5 A en présence d'un constituant B à l'état solide choisi pour que le liquidus du diagramme de solidification des constituants A et B comporte un minimum de température T_E inférieur à la température de fusion T_A du constituant A ;

c) on porte alors l'ensemble formé par les fibres gainées de
10 constituant A et par le constituant B se trouvant en présence desdites fibres gainées à une température comprise entre la température T_E et la température de fusion T_A du constituant de gainage A, en sorte que l'on obtienne "in situ" une phase liquide résultant de la réaction entre les constituants A et B et qui imprègne
15 alors la masse des susdites fibres, le traitement pouvant être poursuivi jusqu'à épuisement du constituant A, auquel cas les fibres sont finalement entourées par un mélange liquide des constituants A et B ;

d) on laisse refroidir le matériau ainsi élaboré jusqu'à
20 solidification complète de la matrice ;

e) et, si nécessaire, on fait subir au susdit matériau au moins un traitement thermique ou thermo-chimique ultérieur propre à améliorer certaines de ses propriétés.

Il y a lieu de noter que l'on aura parfois intérêt à effectuer le traitement thermique d'imprégnation (phase c ci-dessus)
25 sous une certaine pression qui favorise alors la mise en contact de la phase liquide et des phases solides en présence, supprime le cas échéant les porosités et les bulles, et permet éventuellement d'éliminer un excès de phase liquide.

30 On conçoit que, dans le cas de ce procédé conforme à l'invention,

il n'est nullement nécessaire que les fibres soient mouillables par la phase liquide A B ni, a fortiori, par chacun des constituants A et B liquéfiés, étant donné que l'imprégnation de
35 la masse fibreuse résulte de la formation et de la progression irréversibles d'une phase fondue engendrée par les constituants A et B qui mouille parfaitement les gainages formés par le constituant A et qui les dissout dans la mesure où elle est alimentée en constituant B,

40 la matrice est constituée, au moins dans la région des mas-

ses fibreuses, par un alliage des constituants A et B, alliage qui emprisonne fermement les fibres même si le gainage A n'adhérerait initialement que de façon imparfaite aux susdites fibres, la susdite matrice pouvant comporter des zones de constituants B si la teneur initiale en ce constituant B excédait celle nécessaire pour l'épuisement éventuel du constituant A gainant initialement les fibres,

les fibres ne sont exposées aux actions chimique et physique des constituants A et B que pendant un temps bref et à une température inférieure au point de fusion du constituant A qui demeure ainsi à l'état solide aussi longtemps qu'il n'est pas dissout par la phase liquide,

le traitement faisant l'objet de la phase c) ci-dessus peut être conduit à l'air libre, même avec des constituants et des fibres relativement oxydables à chaud, du fait que la masse de constituant B non encore fondue et la phase liquide protègent de l'atmosphère les régions où s'établissent les contacts liquide-solide,

et, lorsque le traitement d'imprégnation a lieu sous pression, les fibres ne risquent pas de déplacements ni de cisaillements néfastes, du fait que la pression leur est appliquée par l'intermédiaire de la phase liquide.

Ces diverses conséquences sont évidemment très avantageuses du fait qu'elles élargissent considérablement la gamme des fibres et des matrices utilisables.

En ce qui concerne le constituant B, entrant en général dans la matrice en proportion supérieure à celle du constituant A, sa nature est surtout déterminée par les caractéristiques que l'on requiert du matériau final (densité, résistance à la corrosion, caractéristiques mécaniques à chaud ou à froid, diffusivité thermique, etc.). Ce constituant est généralement un métal tel que l'aluminium, mais peut être un alliage ou encore un composé métallique et contenir éventuellement un métalloïde comme le carbone, le silicium ou le phosphore.

En ce qui concerne maintenant le constituant A servant initialement au gainage des fibres et s'intégrant ensuite dans le corps de la matrice, il est généralement formé par un métal ou un alliage mais peut être aussi un métalloïde, par exemple le carbone.

Quant aux fibres entrant dans la constitution du matériau, on peut citer à titre d'exemples avantageux les fibres de carbone graphitisé en raison de leurs caractéristiques mécaniques élevées

et de leur aptitude à être gainées d'un constituant A par dépôt électrolytique, mais aussi les fibres de bore, de carbure de silicium, de bore recouvert de carbure de silicium, de silice, les fils d'acier ou de tungstène, ainsi que les whiskers ou trichites d'alumine ou de carbure de silicium.

Les fibres de carbone graphitisé conviennent particulièrement à l'élaboration d'un matériau selon l'invention comportant un constituant A tel que le cuivre, l'argent, le nickel, l'alliage cuivre-argent, l'alliage cuivre-cobalt, ledit constituant A pouvant être déposé par un procédé électrolytique, et un constituant B tel que l'aluminium, le magnésium et les alliages qui en dérivent.

Les fibres sont en général disponibles sous divers conditionnements qui dépendent en particulier de leur diamètre. Les fibres longues et fines d'un diamètre de l'ordre de 50 microns sont généralement livrées en bobines ; les fibres longues et très fines, c'est-à-dire d'un diamètre égal ou inférieur à 50 microns sont généralement livrées groupées en mèches à brins parallèles (roving) ou en fils câblés et éventuellement tissés. Les fibres très courtes et très fines sont livrées en vrac ou sous forme de feutre.

Avant de mettre en oeuvre ces fibres dans le procédé selon l'invention, il est nécessaire de s'assurer que leur surface est propre et nue et, le cas échéant, d'éliminer les revêtements protecteurs dont elles peuvent être recouvertes.

En vue de leur mise en place dans le montage nécessaire à la mise en oeuvre du procédé, les fibres longues et grosses peuvent être manipulées et saisies individuellement, les fibres fines manipulées et saisies en mèches si elles sont livrées sous forme de roving, et détordues au préalable si elles sont câblées. Les fibres livrées en vrac ou en feutres peuvent être tout d'abord dispersées dans un fluide, puis triées, puis alignées. Les feutres et les tissus peuvent être dans certains cas, en particulier si leur structure est lâche, utilisés tels quels.

On va maintenant, pour illustrer les dispositions précédentes, donner un certain nombre d'exemples de procédés d'élaboration de matériaux à fibres incorporées conformes à l'invention.

EXEMPLE 1 -

Les fibres utilisées sont des fibres de carbone graphitisé se présentant sous forme de mèches à brins parallèles ; le cons-

tituant de gainage A est du cuivre et le constituant B est de l'aluminium, ces deux constituants A et B ayant dans la phase liquide les concentrations respectives en poids de 33% et 67% qui correspondent au minimum figurant dans le diagramme binaire Cu-Al.

- 5 Les fibres sont tendues sur des cadres métalliques et rincées à l'eau bouillante, l'ensemble étant disposé en cathode vibrante dans un bain de cuivrage électrolytique de pH 8,5 à 9 (solution aqueuse à 85 g/l de pyrophosphate de cuivre et à 300 g/l de pyrophosphate de potassium) dans lequel plonge une anode soluble en cuivre pur.

Le traitement de cuivrage des fibres est conduit à une température d'environ 55°C avec une densité de courant de l'ordre de 5 A/dm² de surface de cadre, le dépôt de cuivre sur les fibres étant, dans ces conditions, réalisé en 15 à 25 mn.

- 15 Chaque fibre est ainsi recouverte d'une couche de cuivre d'une épaisseur moyenne de 1,5 micron .

Les fibres ainsi cuivrées sont rincées dans plusieurs eaux et séchées à l'alcool.

- On dispose alors, dans une matrice de pressage en acier inoxydable revêtue intérieurement d'une feuille mince de mica, des couches alternées constituées respectivement par des languettes d'aluminium et des nappes de fibres cuivrées, les couches extrêmes de cet empilage étant constituées par des feuilles d'aluminium.

- La matrice de pressage ainsi garnie est placée entre des plaques chauffantes et l'ensemble est serré légèrement (pression de 10 bars au maximum), la température étant portée le plus rapidement possible à des valeurs de l'ordre de 560 à 570°C et maintenue à cette valeur pendant une dizaine de minutes et la pression peut être légèrement accrue de façon à améliorer l'imprégnation.
- 25 Le chauffage est ensuite arrêté et la pression supprimée dès que la température est descendue au-dessous de 540°C.

- Une fois l'ensemble refroidi, on retire de la matrice de pressage une plaquette compacte. On peut reconnaître sur la section les zones où les fibres de graphite sont noyées dans le mélange eutectique aluminium-cuivre et les zones où l'aluminium qui n'a pas réagi ne contient pas de fibres.

- Cette structure stratifiée est beaucoup moins fragile que l'alliage de composition eutectique aluminium-cuivre et, pour une concentration globale en fibres de graphite de 20% en volume, la résistance à la traction dépasse 45 hbar à froid et le module

d'Young est de l'ordre de 15.000 hbar . Le produit est stable jusqu'à la température de fusion eutectique et il conserve de bonnes propriétés mécaniques.

EXEMPLE 2 -

5 Dans le cadre de cet exemple, les fibres utilisées sont encore des fibres de carbone graphitisé, le constituant de gainage A étant du nickel et le constituant B de l'aluminium, ces deux constituants ayant dans la phase liquide des teneurs pondérales respectives de 6% et de 94%.

10 Le nickelage est effectué par voie électrolytique dans un bain de sulfamate de nickel à une température de 60°C.

Le traitement d'imprégnation a lieu à 650°C environ.

Un éventuel excès de phase liquide est éliminé par la compression. L'on obtient un matériau à fibres incorporées non feuilletées
15 présentant, pour une proportion volumique de fibres d'environ 20%, une résistance à la traction de 13 hbar et un module d'Young de 14.000 hbar , caractéristiques qui se conservent jusqu'à une température au moins égale à 350°C.

EXEMPLE 3 -

20 Les fibres sont encore en carbone graphitisé, le constituant de gainage A en nickel et le constituant B en magnésium.

Les phases précédant le traitement d'imprégnation sont les mêmes que dans l'exemple précédent et le traitement en question est conduit à une température comprise entre 600°C et 650°C.

25 Le matériau obtenu présente une résistance à la traction de 18 hbar et un module d'Young de 11.000 hbar .

EXEMPLE 4 -

30 Les fibres sont toujours des fibres de carbone graphitisé, constituant de gainage A étant du nickel et le constituant B du nickel à 15% de phosphore.

Le nickel est tout d'abord déposé électrolytiquement, comme dans les exemples 2 et 3. Puis le constituant B est déposé également par un procédé électrolytique ou chimique classique donnant un dépôt mixte nickel-phosphore.

35 Les fils revêtus sont alors placés dans la matrice et le traitement est conduit comme précédemment, mais la température est portée rapidement à 880°C et le chauffage arrêté dès que cette valeur est atteinte.

40 Le matériau, qui n'a pas de structure feuilletée, présente une résistance à la traction de 37 hbar et résiste mieux à des

températures plus élevées que les matériaux à matrice d'aluminium.

EXEMPLE 5 -

Les fibres utilisées sont des whiskers d'alumine, le constituant de gainage A étant du nickel et le constituant B de l'aluminium.

Les whiskers sont tout d'abord nickelés par dissociation de vapeur de nickel carbonyle puis orientés à l'aide d'un champ magnétique. La suite du procédé est la même que dans l'exemple 2.

EXEMPLE 6 -

Les fibres sont des fils de carbure de silicium à âme de tungstène, le constituant de gainage A étant du nickel et le constituant B du nickel phosphoreux.

Le fil, à la sortie de l'appareil de production, reçoit successivement, par défilement dans les cellules de traitement électrolytique dont il constitue la cathode, et à l'aide des mêmes bains que dans l'exemple 4, le constituant A puis le constituant B.

EXEMPLE 7 -

Les fibres sont en carbone graphitisé, le constituant de gainage A étant du cuivre allié à 4% de cobalt et le constituant B de l'aluminium.

Le gainage des fils s'opère par un dépôt mixte électrolytique d'une épaisseur inférieure à 1 micron et l'on procède ensuite à l'empilement des nappes de fibres entre des plaques d'aluminium, l'ensemble étant porté à une température d'imprégnation de l'ordre de 650°C.

Dans les exemples donnés, le constituant B est mis en oeuvre sous forme de languettes ou de dépôts électrolytiques. Mais l'invention s'applique également au cas où ledit constituant B est mis en oeuvre sous toute autre forme, par exemple en poudre ou en fils.

Le procédé selon l'invention se prête non seulement à l'obtention de pièces de forme simple, mais également à l'obtention de pièces de forme complexe par une configuration adéquate du moule ou matrice de pressage et par une disposition convenable des fibres à l'intérieur de ladite matrice.

Comme il va de soi, et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont été plus spécialement envisagés ; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

REVENDEICATIONS

1. Procédé pour l'élaboration de matériaux à fibres incorporées devant comporter des fibres à hautes caractéristiques mécaniques, notamment des fibres de carbone graphitisé, incorporées dans une matrice, notamment une matrice métallique et plus particulièrement encore une matrice en alliage léger, le susdit
5 procédé étant caractérisé par les phases opératoires suivantes :
- a) on procède d'abord au gainage de fibres à résistance mécanique élevée à l'aide d'un constituant A capable de former sur chaque fibre une couche mince, continue et d'épaisseur assez régulière (variations d'épaisseur maximales de l'ordre de 50%);
10 b) on met ensuite les fibres ainsi gainées de constituant A en présence d'un constituant B à l'état solide choisi pour que le liquidus du diagramme de solidification des constituants A et B comporte un minimum de température T_E inférieur à la température de fusion T_A du constituant A;
15 c) on porte alors l'ensemble formé par les fibres gainées de constituant A et par le constituant B se trouvant en présence desdites fibres gainées à une température comprise entre la température T_E et la température de fusion T_A du constituant de gainage
20 A, en sorte que l'on obtienne "in situ" une phase liquide résultant de la réaction entre les constituants A et B et qui imprègne alors la masse des susdites fibres;
- d) on laisse refroidir le matériau ainsi élaboré jusqu'à solidification complète de la matrice.
25
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on fait subir au matériau au moins un traitement thermique ou thermo-chimique ultérieur propre à améliorer certaines de ses propriétés.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le
30 fait que le constituant B utilisé est un métal pur ou un alliage ou composé métallique, contenant éventuellement au moins un métalloïde tel que le carbone, le silicium ou le phosphore.
4. Procédé selon l'une ou l'autre des revendications 1 et 3, caractérisé par le fait que le constituant A utilisé est un
35 métal pur ou un alliage ou composé métallique, voire un métalloïde pur tel que le carbone.
5. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé par le fait que les fibres entrant dans la constitution du matériau sont des fibres de carbone graphitisé,

ou de bore, ou de carbure de bore recouvert de carbure de silicium, ou de silice, ou d'acier, ou de tungstène.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les fibres entrant dans la constitution du matériau sont des whiskers ou trichites d'alumine ou de carbure de silicium.

7. Procédé selon l'une quelconque des précédentes revendications, caractérisé par le fait que le gainage des fibres à l'aide du constituant A est opéré par voie électrolytique.

8. Procédé selon la revendication 1, pour lequel les fibres utilisées sont des fibres de carbone graphitisé, caractérisé par le fait que l'on utilise, comme constituant A, le cuivre, l'argent, le nickel, le cobalt, ou un alliage de cuivre, et comme constituant B l'aluminium ou le magnésium ou un alliage de ces deux métaux.

9. Matériau à fibres incorporées, caractérisé par le fait qu'il est élaboré par un procédé conforme à l'une quelconque des précédentes revendications.

THIS PAGE BLANK (USPIC)